

This Page Is Inserted by IFW Operations
and is not a part of the Official Record

BEST AVAILABLE IMAGES

Defective images within this document are accurate representations of the original documents submitted by the applicant.

Defects in the images may include (but are not limited to):

- BLACK BORDERS
- TEXT CUT OFF AT TOP, BOTTOM OR SIDES
- FADED TEXT
- ILLEGIBLE TEXT
- SKEWED/SLANTED IMAGES
- COLORED PHOTOS
- BLACK OR VERY BLACK AND WHITE DARK PHOTOS
- GRAY SCALE DOCUMENTS

IMAGES ARE BEST AVAILABLE COPY.

**As rescanning documents *will not* correct images,
please do not report the images to the
Image Problem Mailbox.**

(19)



JAPANESE PATENT OFFICE

PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11) Publication number: **06251863 A**

(43) Date of publication of application: **09.09.94**

(51) Int. Cl

H05B 3/56

H01C 7/02

H05B 3/14

(21) Application number: **05033748**

(22) Date of filing: **23.02.93**

(71) Applicant: **MATSUSHITA ELECTRIC WORKS LTD**

(72) Inventor:
**IKENO SHINOBU
TAKAGI KOJI
FUKUYA NAOHITO
MORITA HIROKO**

(54) **TEMPERATURE SELF-CONTROL TYPE HEATING WIRE**

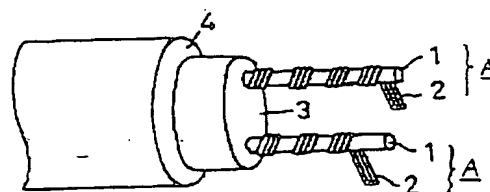
spirally winding a copper metal electrode conductor 2 on an insulating core yarn 1 of polyester is used.

(57) Abstract:

COPYRIGHT: (C)1994,JPO&Japio

PURPOSE: To provide a wire excellent in stability on standing whose electric characteristic is never changed even by high temperature treatment by extrusion- molding a heating material consisting of a specified conductive particle and a specified crystalline resin followed by electron beam cross-linking, and thermally treating the resulting material at the melting point of the crystalline resin or more.

CONSTITUTION: A carbon black mainly containing acetylene black as a conductive particle is kneaded to the polyethylene and/or polyethylene copolymer of a crystalline resin in the ratio of 24-33wt.% to form an extrusion molding pellet. This is extrusion-molded as a self temperature control type heating (PTC) material 3 in the form of enclosing a pair of linear electrodes A, cross- linked by irradiation with electron beam, and then thermally treated at a temperature of the melting point of the crystalline resin or more. Further, the outer circumferential surface is covered with an insulating resin layer 4 to form a PTC wire. As the electrode A, a spiral electrode wire obtained by



(19)日本国特許庁(JP)

(12) 公開特許公報(A)

(11)特許出願公開番号

特開平6-251863

(43)公開日 平成6年(1994)9月9日

(51)Int.Cl. ⁴	識別記号	庁内整理番号	FI	技術表示箇所
H 0 5 B 3/56		7913-3K		
H 0 1 C 7/02				
H 0 5 B 3/14	A	7367-3K		

審査請求 未請求 請求項の数1 O L (全 6 頁)

(21)出願番号 特願平5-33748

(22)出願日 平成5年(1993)2月23日

(71)出願人 000005832

松下電工株式会社

大阪府門真市大字門真1048番地

(72)発明者 池野 忍

大阪府門真市大字門真1048番地松下電工株式会社内

(72)発明者 高木 光司

大阪府門真市大字門真1048番地松下電工株式会社内

(72)発明者 福家 直仁

大阪府門真市大字門真1048番地松下電工株式会社内

(74)代理人 弁理士 松本 武彦

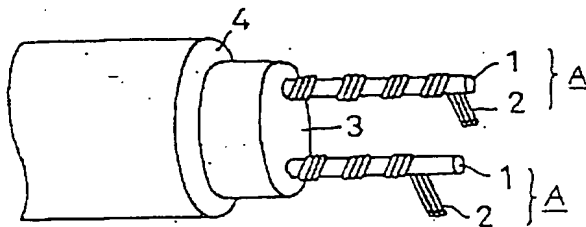
最終頁に続く

(54)【発明の名称】 自己温度制御型発熱線

(57)【要約】

【目的】 高温処理によって電気特性が変化することなく、電気特性の経時安定性に優れたPTCヒータ線を提供する。

【構成】 導電性粒子と結晶性樹脂とからなり抵抗-温度係数が正の線状発熱材内に、その軸方向に沿って、複数本の線状電極が互いの間に一定間隔をおいて平行に配置され包埋されてなる自己温度制御型発熱線において、前記導電性粒子はアセチレンブラックを主成分とするカーボンブラックであり、前記結晶性樹脂はポリエチレンおよび/またはポリエチレン共重合体であり、かつ、前記発熱材は、押出成形後に電子線架橋され、さらに前記結晶性樹脂の融点以上の温度で熱処理されてなることを特徴とする自己温度制御型発熱線。



【特許請求の範囲】

【請求項1】 導電性粒子と結晶性樹脂とからなり抵抗-温度係数が正の線状発熱材内に、その軸方向に沿って、複数本の線状電極が互いの間に一定間隔をおいて平行に配置され包埋されてなる自己温度制御型発熱線において、前記導電性粒子はアセチレンブラックを主成分とするカーボンブラックであり、前記結晶性樹脂はポリエチレンおよび/またはポリエチレン共重合体であり、かつ、前記発熱材は、押出成形後に電子線架橋され、さらに前記結晶性樹脂の融点以上の温度で熱処理されてなることを特徴とする自己温度制御型発熱線。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【産業上の利用分野】この発明は、電気カーペットや電気フロアヒーター等の暖房装置、水道配管等の凍結防止装置等に用いられる自己温度制御型発熱線に関する。

【0002】

【従来の技術】従来、自己温度制御型発熱材（以下、PTC材という。）として、ポリエチレン、ポリプロピレン、ポリフッ化ビニリデン、ポリエチレンテレフタレートまたはそれらの共重合体等の結晶性樹脂に、カーボンブラック、グラファイト等の導電性粒子を配合分散させたものが知られている。自己温度制御型発熱線（以下、PTCヒータ線という。）は、前記PTC材を線状に押出成形するときに、その軸方向に沿って、複数本の線状電極を互いの間に一定間隔をおいて平行になるように配置し包埋するとともに、その外周面を絶縁樹脂で被覆することで得られる。電極間に通電すると、結晶性樹脂内に導電性粒子を分散させてなるPTC材に電流が流れ、その持つ抵抗特性により、PTC材が発熱する。

【0003】PTCヒータ線として基本的に必要な特性としては、

- 1) 室温で所定の抵抗値を有すること、
 - 2) 所定の抵抗-温度特性を有すること、すなわち、抵抗が増大し始める温度（ T_c ）が適当であり、かつ、PTC強度（室温での抵抗値と高温時たとえば90℃での抵抗値の比）も適当であること、
- が挙げられるが、このほかに、実用上の重要な特性として、電気特性の経時安定性に優れることがある。

【0004】たとえば、PTCヒータ線を用いて、ホットカーペット等を作製する際、カーペット材等にPTCヒータ線を接着剤を用いて接着固定する必要があるが、このとき、短時間で接着を完了させるために、150℃程度の高温下で数分間の加熱処理を行う。従来のPTCヒータ線は、この接着工程で電気特性が変化してしまう。さらに、経時安定性試験として、100Vの通電サイクル試験を行うと、電気特性が変化していくという問題もある。このようなことから、電気特性の経時安定性に優れることが、PTCヒータ線の実用上の重要な特性として求められるのである。

【0005】

【発明が解決しようとする課題】経時安定性を高めるために、導電性粒子であるカーボンブラックやマトリックス樹脂（結晶性樹脂）の種類を特定したり、マトリックス樹脂を架橋したり、ヒータ線をアニール処理したりすることが行われている。しかし、これらの方法でも、いまだ、十分な経時安定性が得られていない。

【0006】そこで、この発明は、高温処理等によっても電気特性が変化することなく、電気特性の経時安定性に優れたPTCヒータ線を提供することを課題とする。

【0007】

【課題を解決するための手段】上記課題を解決するために、この発明にかかるPTCヒータ線は、導電性粒子と結晶性樹脂とからなり抵抗-温度係数が正の線状発熱材内に、その軸方向に沿って、複数本の線状電極が互いの間に一定間隔をおいて平行に配置され包埋されてなるPTCヒータ線において、前記導電性粒子はアセチレンブラックを主成分とするカーボンブラックであり、前記結晶性樹脂はポリエチレンおよび/またはポリエチレン共重合体であり、かつ、前記発熱材は、押出成形後に電子線架橋され、さらに前記結晶性樹脂の融点以上の温度で熱処理されてなることを特徴とする。

【0008】PTCヒータ線はホットカーペット等の発熱線として用いられる場合が多いが、このような用途の場合、抵抗値が60～90℃の温度範囲で急増するようなPTCヒータ線が望まれる。以下では、このような場合を例にとり、この発明のPTCヒータ線を構成する各材料について、種類や特性等を説明する。マトリックス樹脂としては、種々の結晶性樹脂のうち、融点が高いポリエチレン、ポリエチレン共重合体（たとえば、サーリンA、EVA、EEA、EMA樹脂等）およびそれらのブレンド体が用いられる。

【0009】一般に、カーボンブラックを特徴付ける指標として、一次粒径、比表面積（A）、DBP吸油量（X）がある。ここに、DBPとは、ジブチルフタレートの略語である。たとえば、特開昭62-155502公報では、 $A \geq 1.75X + e^{X/37}$ のカーボンブラックを特定し、USP5, 113, 058（1992年）では、 A/X が0.6～1.75のカーボンブラックが良いとしている。

【0010】発明者らは、各種のカーボンブラックについて種々検討したところ、却って上記の基準外のカーボンブラックが良いこと、すなわち、表面のグラファイト化度の最も進んだアセチレンブラックが良好な経時安定性を与えることを見出した。このようなアセチレンブラックの例として、電気化学工業株式会社から市販されている「デンカブラック（商品名）」が挙げられる。カタログデータでは、この「デンカブラック」の粒径は42nm、比表面積（A）は61（ m^2/g ）、吸油量（X）は125（ $cm^3/100g$ ）、 $A/X=0.49$ であ

る。

【0011】適当な電導性を与えるカーボンブラックの添加量は、用いるマトリックス樹脂の密度により異なり、高密度になるほど添加量は少なくしてよいが、一般に24~33wt%（樹脂分に対し）でよい。この範囲から外れると、PTC材として抵抗値が高すぎるか、あるいは低すぎて好ましくない。カーボンブラックは、アセチレンブラック単独品であつてもよく、必要に応じ、他のカーボンブラックを少量添加併用してもよい。

【0012】この発明においては、上記成分の他に、必要に応じ、酸化防止材、無機フィラー、ワックス等を上記成分に配合して用いることができる。これらの配合成分を、バンバリーミキサー、2軸押出機、加圧ニーダー等の公知の混練機で混練し、押出成形用のペレットを作製する。このペレットを平行配置の1対の線状電極を包埋する形で、公知の方法によって押出成形することにより、図1のようなPTCヒータ線を作製する。図1にみるように、このPTCヒータ線では、線状電極Aとして、ポリエステル等の絶縁性の芯糸1に銅合金よりなる電極導線2をスパイラル状に巻きつけてなる、スパイラル電極線が用いられている。そして、この線状電極Aが1対、互いに平行配置となつて、線状のPTC材3内に、その軸方向に沿つて、埋設されている。PTC材3の外周面は、絶縁樹脂層4で被覆されている。このため、このPTCヒータ線は踏みつけや折り曲げ等の屈曲によつても断線しにくい構造となっている。絶縁樹脂層4は、PTC樹脂の押出時に2色成形する形で構成してもよいし、以下で述べる電子線照射およびアニール処理工程の後に絶縁樹脂を押出コーティングして構成してもよい。

【0013】この発明にかかるPTCヒータ線では、カーボンブラックの凝集安定化処理として、PTC材の押出成形後に、電子線照射工程とアニール処理工程が行われている。このアニール処理は、PTCヒータ線を結晶性樹脂の融点以上の温度で加熱する処理である。このカーボンブラック凝集安定化処理は、150℃程度の温度での接着処理工程での電気特性の変化を抑え、かつ、経時安定性に優れたPTCヒータ線を作製するのに有効である。電子線の照射量は、融点以上の熱処理工程に耐えるように樹脂の架橋を進行させるに足りるだけの量が必要であり、用いる樹脂の種類や密度、分子量によつても異なるが、一般的には、20Mrad以上、好ましくは30Mrad以上が必要である。

【0014】

【作用】アセチレンブラックを用いると経時安定性が良くなる理由は、現在分かっていないが、次のように考えられる。アセチレンブラックは、一般に用いられている不完全燃焼法によつて得られるファーネス式のカーボンブラックとは異なり、高純度のアセチレンを原料とし、発熱性の熱分解方式で製造される。このため、表面のグ

ラファイト化度が進み、かつ、官能基として存在する水素や酸素分が著しく少ないという特徴がある。このように、表面の官能基が少ないので、極性がほとんど無く、ポリエチレンのような無極性媒体（マトリックス樹脂）との相溶性がよい。その結果、カーボンブラックの分散状態が安定化されるため、PTCヒータ線の経時安定性が向上するものと考えられる。

【0015】前述の特開昭62-155502号公報には、PTCヒータ線を押出成形後にアニール処理したり、このアニール処理後に電子線を照射してマトリックス樹脂を架橋させたりして、カーボンブラックを樹脂内に固定化することにより、さらに経時安定性を高めることが開示されている。しかしながら、この方法では、電子線照射の前にアニール処理するため、PTCヒータ線を樹脂の融点より下の温度で加熱する必要がある。すなわち、PTCヒータ線を樹脂の融点以上の温度で加熱するとマトリックス樹脂の変形が起きてヒータ線同士が融着してしまうからである。しかし、アニール処理温度が樹脂の融点より下であると、カーボンブラックの凝集安定化処理が充分に行われぬ。これに対し、この発明では、まず、押出成形したPTCヒータ線に電子線を照射してマトリックス樹脂の耐熱変形性を高めておき、その後、樹脂の融点以上の温度でPTCヒータ線を熱処理するようにする。このようにすれば、ヒータ線同士の融着が起きず、カーボンブラックの凝集安定化を充分に図ることができる。

【0016】

【実施例】

—実施例1~3—

表1に示したカーボンブラックと表2に示したマトリックス樹脂（ポリエチレン）を、樹脂分に対するカーボンブラックの量（wt%）を表3に示した割合で配合し、バンバリーミキサーで混練して成形用ペレットを作製した。スパイラル電極線は、全芳香族ポリエステル系を芯線としてスズメッキ銅線（0.1mmφ）をスパイラル状に巻回したものをを用いた。これらを押出成形し、電極線の中心間隔が1mm、ヒータ線の外径が2mmのヒータ線を作製した。このヒータ線に、バンデグラーフ加速器を用いて1.5MVの加速電圧で電子線を30Mrad照射し、架橋した。次に、150℃で10分間熱処理し、PTCヒータ線を得た。

【0017】実施例2で得られたPTCヒータ線の抵抗—温度特性を参考までに示すと、図2のとおりである。

—比較例1~3—

電子線照射後の熱処理を行わなかった以外は、実施例1~3と同様にしてPTCヒータ線を得た。

【0018】—比較例4~9—

表1に示したカーボンブラックと表2に示したマトリックス樹脂（ポリエチレン）を、樹脂分に対するカーボンブラックの量（wt%）を表3に示した割合で配合した

以外は、実施例1～3と同様にしてPTCヒータ線を得た。

【0019】

【表1】

カーボンブラックの種類		1次粒径	吸油量[x]	比表面積[A]	A/X	特性指標*
メーカー	品番	(nm)	(ml/100g)	(m ² /g)		[A]
三菱化成	#3750	28	200	800	4.00	573
東海カーボン	#4500	40	168	58	0.35	388
電気化学	デノカブラック	42	125	61	0.49	248
東海カーボン	シート300	28	75	84	1.12	139
東海カーボン	シートV	62	87	27	0.31	163

$$* : A = 1.75X + e^{x/37}$$

【0020】

【表2】

ポリエチレンの種類		タイプ	密度	メトフローレート
メーカー	品番			(MFR)
住友化学	VL-800	超低密度ポリエチレン	0.905	20
日本ユニカー	DFD6005	高圧法低密度ポリエチレン	0.920	0.23
住友化学	PA202	L-LDPE	0.930	2.0

【0021】

【表3】

		PTC樹脂内容		150℃テスト 変化率 (%)	通電サイクル試験 変化率 (%)
		樹脂	カーボンブラック [wt%] [*]		
実施例	1	VL-800	デノカブラック [27]	25	5
	2	DFD-6005	デノカブラック [28]	31	8
	3	PA202	デノカブラック [27]	42	7
比較例	1	VL-800	デノカブラック [27]	9470	—
	2	DFD-6005	デノカブラック [28]	923	—
	3	PA202	デノカブラック [27]	1570	—
	4	VL-800	シート300 [27]	28	705
	5	VL-800	シートV [40]	37	6850
	6	PA202	シートV [35]	38	1090
	7	DFD-6005	シートV [40]	35	326
	8	DFD-6005	#3750 [19]	51	636
	9	DFD-6005	#4500 [32]	29	2345

* : 樹脂分に対するwt%

【0022】 以上で得られたPTCヒータ線の安定性を、下記の方法で評価した。

150℃試験： PTCヒータ線を150℃の乾燥器で5分処理して、処理前後の20℃のインピーダンス（100Hz）の変化率を測定した。

通電サイクル試験： 室温下で、PTCヒータ線に100VACを10分ON、次いで10分OFFする。これを1サイクルとし、100サイクル試験前後の20℃のインピーダンス（100Hz）の変化率を測定した。

【0023】なお、これらの変化率は、以下の式で表されるものである。

$$\text{変化率 (\%)} = [(Z_2 - Z_1) / Z_1] \times 100$$

Z_1 ：試験前の抵抗

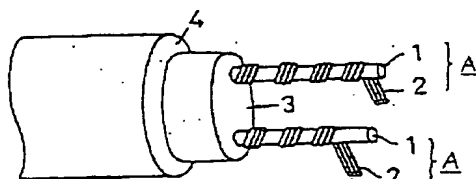
Z_2 ：試験後の抵抗

これらの試験結果を表3に併せて示した。なお、比較例1～3については、150℃試験のみ行った。

【0024】

【発明の効果】この発明にかかるPTCヒータ線は、導電性粒子であるカーボンブラックをマトリックス樹脂との相溶性が良いアセチレンブラックに特定し、かつ、P

【図1】



TCヒータ線を押出成形後、電子線架橋しておいて樹脂の融点以上でカーボンブラックの凝集安定化処理を施すようにしているため、製品製造時の高温処理、たとえば、ホットカーペット作製時等の接着工程での高温処理時や通電サイクル試験下での電気特性の変化が小さく抑えられており、製品製造時の高温処理によって電気特性が変化することがない。

【図面の簡単な説明】

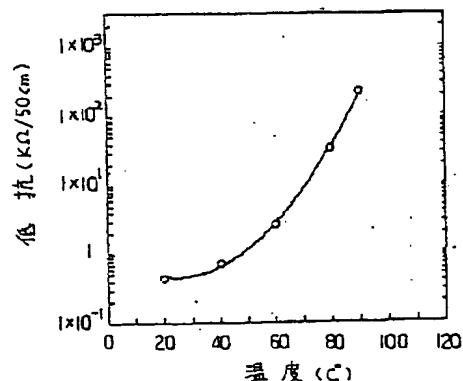
【図1】この発明のPTCヒータ線の構成例を示す図である。

【図2】実施例2で得られたPTCヒータ線の抵抗-温度特性を示す図である。

【符号の説明】

- A 線状電極
- 1 芯糸
- 2 電極導線
- 3 PTC材
- 4 絶縁樹脂層

【図2】



【手続補正書】

【提出日】平成5年4月5日

【手続補正1】

【補正対象書類名】明細書

【補正対象項目名】0010

【補正方法】変更

【補正内容】

【0010】発明者らは、各種のカーボンブラックについて種々検討したところ、却って上記の基準外のカーボンブラックが良いこと、すなわち、表面のグラファイト化度の最も進んだアセチレンブラックが良好な経時安定性を与えることを見出した。このようなアセチレンブラックの例として、電気化学工業株式会社から市販されている「デンカブラック（商品名）」が挙げられる。カタ

ログデータでは、この「デンカブラック」の粒径は42nm、比表面積（A）は61（m²/g）、吸油量（X）は180（cm³/100g）、A/X=0.34である。

【手続補正2】

【補正対象書類名】明細書

【補正対象項目名】0019

【補正方法】変更

【補正内容】

【0019】

【表1】

カーボンブラックの種類		1次粒径	吸油量 [x]	比表面積 [A]	A/X	特性指標*
メーカー	品番	(nm)	(ml/100g)	(m ² /g)		(A)
三菱化成	#3750	28	200	800	4.00	573
東海カーボン	#4500	40	168	58	0.35	388
電気化学	デソナブラック	42	<u>180</u>	61	<u>0.34</u>	<u>445</u>
東海カーボン	シート300	28	75	84	1.12	139
東海カーボン	シートV	62	87	27	0.31	163

$$* : A = 1.75 X + e^{X/37}$$

フロントページの続き

(72)発明者 森田 裕子

大阪府門真市大字門真1048番地松下電工株式会社内